

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

21

PUBLICATION NUMBER : 54119531  
PUBLICATION DATE : 17-09-79

APPLICATION DATE : 10-03-78  
APPLICATION NUMBER : 53027474

APPLICANT : NIPPON SODA CO LTD;

INVENTOR : KANO SABURO;

INT.CL. : C09B 57/00

TITLE : BISPYRROLOPYRAZINE COMPOUND, ITS PREPARATION, AND METHOD OF USING IT AS PIGMENT

ABSTRACT : NEW MATERIAL: A bispyrrolopyrazine compound of formula I: (R is H or methyl group; X is carbocyclic or heterocyclic aromatic diamine residue).

EXAMPLE: A compound of formula II.

USE: Printing ink and coating materials, and coloring rubbers and synthetic resins.

PROCESS: A pyrrolopyrazine of formula III: ( $R_1$  is lower alkoxy group) is reacted with a diamine of the formula  $H_2N-X-NH_2$  in an organic solvent to give the objective compound of formula I.

⑨日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

⑪公開特許公報 (A)

昭54-119531

⑫Int. Cl.<sup>2</sup>  
C 09 B 57/00

識別記号 ⑬日本分類  
23 A 0

庁内整理番号 ⑭公開 昭和54年(1979)9月17日  
6859-4H

発明の数 3  
審査請求 未請求

(全 9 頁)

⑮ビスピロピラジン化合物、その製造方法及び顔料としてそれを使用する方法

⑯特 願 昭53-27474

⑰出 願 昭53(1978)3月10日

⑱発 明 者 源田義一  
富山県東礪波郡庄川町示野74の2

同 富田宣夫

礪波市宮村160

⑲発 明 者 伊藤勝  
富山県射水郡大門町米2550  
同 加納三郎  
小田原市中里437の7

⑳出 願 人 日本曹達株式会社  
東京都千代田区大手町二丁目2番1号

㉑代 理 人 弁理士 伊藤晴之 外1名

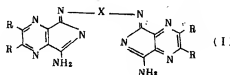
明 細 書

1. 発明の名称

ビスピロピラジン化合物、その製造方法及び顔料としてそれを使用する方法。

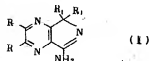
2. 特許請求の範囲

(I) 一般式 (I)

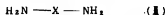


(式中、Rは水素原子又はメチル基を、Xは、炭素環式芳香族ジアミン残基又は、複素環式芳香族ジアミン残基を表わす)で示されるビスピロピラジン化合物。

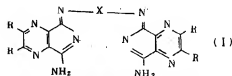
(II) 一般式 (II)



(式中、Rは水素原子又はメチル基を、R<sub>1</sub>は低級アルコキシ基を表わす)で示されるスピロピラジンと一般式 (III)



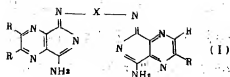
(式中、Xは炭素環式芳香族ジアミン残基又は、複素環式芳香族ジアミン残基を表わす)で示されるジアミンとを有機溶媒中で反応させることを特徴とする一般式 (I)



(式中、Rは水素原子又はメチル基を、Xは炭素環式芳香族ジアミン残基、又は複素環式芳香族ジアミン残基を表わす)で示されるビスピロピラジン化合物の製造方法。

(3) 有機溶媒が、低級飽和脂肪族アルコールである特許請求の範囲第2項記載の製造方法。

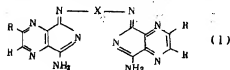
(4) 一般式 (I)



(式中、Rは水素原子又はメチル基を、Xは炭素環式芳香族ジアミン残基又は複素環式芳香族ジアミン残基を表わす)で、示されるビスピロピラジン化合物を原料としてピヒタムに添加することによる分散染料、印刷インクの製造、又はゴム、合成樹脂に配合することによる着色に使用する手法。

### 3 発明の詳細を説明

本発明は、ビスピロピラジン化合物に依り、更に詳しくは、一般式(1)

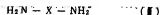


フェニルグトンなどのように $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCONH}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2\text{NH}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-\text{アリレン}-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-\text{ジアリレン}-\text{N}=\text{N}-$ などの結合によって形成されたジアミン、及び2,6-ジアミノピラジン、2,6-ジアミノカルバゾール、2,6-ジアミノベンゾチアゾール、3,6-ジアミノククリジン、1,4-ジアミノアンスキノン、1,5-ジアミノアンスキノンなどの複素環芳香族ジアミン、並びにこれら化合物の炭素環上にメチル、エチルのような脂肪アルキル基、メチル、エトキシ、フェニル基のような置換ヒドロキシル基、ヘロゲン、カルボキシル基、ニトロ基、シアノ基などの置換基を有する芳香族ジアミン類がある。

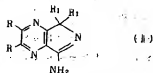
更に、本発明は、一般式(1)で示されるビスピロピラジン化合物を製造する方法に関する。即ち、このものは一般式(1)

(式中、Rは水素原子、又はメチル基を、Xは炭素環式芳香族ジアミン残基、又は複素環式芳香族ジアミン残基を表わす)で示される新規の置換あるビスピロピラジン化合物に関するものである。

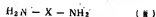
一般式(1)におけるRは水素原子、又はメチル基であり、Xは一般式(2)



で示される炭素環式芳香族ジアミン又は複素環式芳香族ジアミンの残基Xである。この芳香族ジアミンとしては、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニル、1,4-ジアミノナフタレン、1,5-ジアミノナフタレンなどの通常のジアミンの他に、4,4'-ジアミノジフェニルメスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノベンズエーテル、4,4'-ジアミノステルベン、4,4'-ジアミノジ



で示されるピロピラジン(式中、Rは前記載の置換基を、R1は低級アルコキシ基を表わす)と一般式(2)

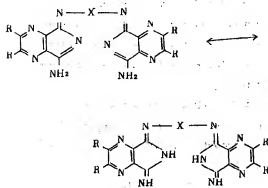


(式中、Xは前記載の意味を有する)で示される炭素環式芳香族ジアミン、又は複素環式芳香族ジアミンとを有機溶剤中で重合させることにより得られる。

本発明に使用する一般式(1)で示されるビスピロピラジン化合物は、近年、工業的に生産可能となつた、ジアミノマレオニドリン(DAMN)から結晶される5,6-ジヒドロ-2,3-ビスピロピラジンを常態で、低級脂肪族アルコキシの置換基の存在下のものと、低級脂肪族アルコ

ール中に溶解して反応させ、同量度でしほち保持したのち、冷却することにより結晶として高収率で製造することができる。

なお一般式(1)で示される化合物は次の互変異性体として示すこともできる。



又、一般式(1)で示される化合物も、次のように互変異性体として示してもよい。

ることが望ましい。

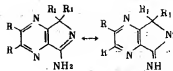
縮合反応に用いる有機溶媒は、該縮合反応に参与しない不活性な溶媒であつて、縮合によつて生成する低級アルコールと相溶性ある溶媒が望ましく、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、t-ブタノール、sec-ブタノールなどの脂肪族低級アルコールが好ましく使用される。

反応時間は、通常5〜25時間、好ましくは、10〜22時間である。

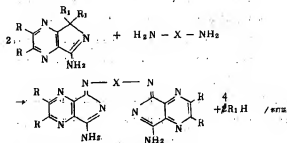
なお、この一般式(1)で示されるピロピラジン化合物と、一般式(II)で示されるジアミンの縮合反応の態様として、5,6-ジ置換ジシアノピラジンを常態で低級脂肪族アルコールの触媒量の存在下のもとに、低級脂肪族アルコール中に溶解、反応させて一般式(1)で示されるピロピラジン生成させ、これを取り出すことなく一般式(1)で示されるジアミンと反応させてもよい。

このようにして製造された、一般式(1)で示さ

特開昭54-119531(3)



本発明に係る一般式(1)で示されるビスピロピラジン化合物の製造方法は、一般式(1)で示されるピロピラジンと一般式(II)で示されるジアミンとを、希薄溶液中で、次の反応式によつて反応させることより成る。



この縮合反応は、比較的低温で進行するが、反応温度は、40℃以上、特に50〜130℃とす

れるビスピロピラジン化合物は、鮮明な深黄色〜橙黄色の色調を呈する場合が多く、その融点は大部分250℃以上である。また、その耐食塩酸性、耐磨耗性、耐薬品性、鮮明度、着色力等の主要な顔料特性においても、広く使用されている多数の高級顔料に比肩し得る優れたものである。このため本発明に係る化合物(1)を天然、又は合成ビヒタルと称し、要すれば顔料助剤を添加することによつて印刷インキ、塗料等を製造することができる。又、ゴム、合成樹脂等中に分散させることによつて、これら基材を着色することも可能である。

以下、実施例及び試験例をあげ本発明を更に詳細に説明する。

実施例1

300mlナス型フラスコに7.7-ジメトキシ-5-1-メチル-5H-ピロロ[3,4-b]ピラジン10.0g、9,3,3'-ジクロロベンジジン7.0gを仕込み、メタノール200mlを入れて煮沸下で15時間攪拌保持した。析出した結晶を50〜60℃

## 実施例 2

で濾過し、メタノール、エタノール、アセトン、水の各々30mlで良く洗浄した後乾燥して、110gの深褐色粉末を得た。

このものの物性は次の通りであつた。

融点：247-250℃(分解)

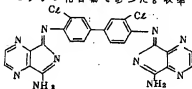
元素分析値(%)：C<sub>24</sub> H<sub>14</sub> N<sub>12</sub> O<sub>2</sub> 分子量513として

	C	H	N	O
分析値	56.50	3.02	27.20	13.57
計算値	56.14	2.73	27.29	13.84

赤外線吸収スペクトル：(KBr, cm<sup>-1</sup>)

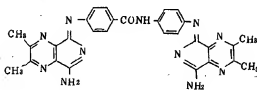
3310, 3150, 1615, 1525, 1470, 1360, 1290, 1230, 1145, 1040, 860, 810, 700 など

以上の結果より生成物は次の構造を有するビスピロピラジン化合物であつた。収率83.2%



970 など

以上の結果より生成物は次の構造を有するビスピロピラジン化合物であつた。収率86.0%



## 実施例 3

500mlナス型フラスコに2,3-ジメチル-7,7-ジメトキシ-5-イミノ-5H-ピロ[3,4-b]ピラジン10.0g, 4,4'-ジアミノジフェニルスルホン5.6g, メタノール400mlを仕込み、遊離下で16時間攪拌保持した。析出した結晶を50-55℃で濾過し、メタノール、エタノール、アセトン、水の各々30mlで良く洗浄した後、乾燥して5.90gの緑色をおびた深褐色粉末を得た。

500mlナス型フラスコに2,3-ジメチル-7,7-ジメトキシ-5-イミノ-5H-ピロ[3,4-b]ピラジン10.0g, 4,4'-ジアミノジフェニルスルホン5.6g, メタノール350mlを仕込み、遊離下で18時間攪拌保持した。析出した結晶を50-60℃で濾過し、メタノール、エタノール、アセトン、水の各々20mlで良く洗浄した後、乾燥して、10.5gの深褐色粉末を得た。

このものの物性は次の通りであつた。

融点：270℃(分解変色)\*

元素分析値(%)：C<sub>28</sub> H<sub>22</sub> N<sub>12</sub> O<sub>2</sub> S, 分子量543として

	C	H	N
分析値	64.52	4.69	28.68
計算値	64.09	4.60	28.36

赤外線吸収スペクトル：(KBr, cm<sup>-1</sup>)

3320, 2980, 1650, 1600, 1530, 1500, 1400, 1380, 1335, 1310, 1230, 1175,

このものの物性は次の通りであつた。

融点：304℃(分解)

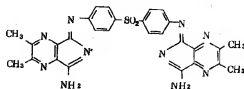
元素分析値(%)：C<sub>28</sub> H<sub>24</sub> N<sub>12</sub> O<sub>2</sub> S, 分子量564として

	C	H	N	S
分析値	59.77	4.20	25.00	5.65
計算値	59.57	4.26	24.82	5.67

赤外線吸収スペクトル：(KBr, cm<sup>-1</sup>)

3370, 2980, 1615, 1590, 1530, 1380, 1335, 1280, 1190, 1135, 1095, 970, 820 など

以上の結果より生成物は次の構造を有するビスピロピラジン化合物であつた。収率46.5%



## 実施例 4.

500 ㎖ ナス型フラスコに、2,3-ジメチル-7,7-ジメトキシ-5-イミノ-5H-ピロロ[3,4-*b*]ピラジン10.0g、4,4'-ジアミノ-ジフェニルメタン9.0g、メタノール350 ㎖を仕込み、還流下で18時間攪拌保持した。析出した結晶を55～60℃で濾過しメタノール、エタノール、アセトン各々30 ㎖で、良く洗浄した後乾燥して10.0gの深黄色の極めて鮮明な粉末を得た。

このものの物性は次の通りであつた。

融 点 : 249～252℃ (分解)

元素分析値例:  $C_{25}H_{22}N_{10}$  分子量514 とし

	C	H	N
分析値	68.11	5.15	27.63
計算値	67.70	5.01	27.24

赤外線吸収スペクトル1 ( $KBr, cm^{-1}$ )

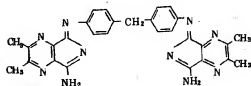
3300, 3000, 2950, 1610, 1510, 1430,  
1380, 1335, 1265, 1190, 1135, 965,  
810 など

て深黄色の鮮明な粉末10.2gを得た。

このものの物性は、実施例4の生成物の物性と一致した。 収率 63%

以上の結果より生成物は、次の構造を有するビスピロピラジン化合物であつた。

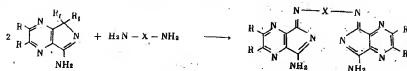
収率 86.2%



## 実施例 5.

300 ㎖ 4 頸フラスコにメタノール200 ㎖を入れ、水浴で20～25℃に保持し攪拌した。次に金属ソーダ1.0gを入れ完全に溶解させ、5,6-ジメチル-2,3-ジシアノピラジン10.0gを加え、2時間攪拌保持した。更にこの中へ4,4'-ジアミノジフェニルメタン6.3gを入れ還流下で17時間攪拌保持した。析出した結晶を55～60℃で濾過、メタノール、エタノール、アセトン、水の各々20 ㎖で良く洗浄した後乾燥し






実施例 1 ~ 4 と同様にして、次式における R, X 及び反応条件をかえて製造した。








実施例	R	-X-	溶媒	反応温度	反応時間 (hr)	収率 (%)	色調	m.p. (°C)	元素分析値 (%)					赤外線吸収スペクトル (KBr, cm <sup>-1</sup> )
									C	H	N	Cl	S	
6	H		メタノール	室温下	20	72.8	茶褐色	243~247	62.17 (61.60)	3.86 (3.49)	32.03 (31.63)	—	—	3350, 1600, 1490, 1400, 1360, 1300, 1230, 1140, 830, 755 など
7	CH <sub>3</sub>		#	#	15	63.0	深褐色 黄色	277~280	60.00 (59.05)	3.92 (3.67)	25.11 (24.60)	12.62 (12.48)	—	3300, 3200, 2940, 1610, 1530, 1470, 1340, 1195, 1150, 1040, 970, 805 など
8	H		#	#	18	84.0	#	300 以上	65.70 (64.86)	4.43 (3.60)	31.49 (31.53)	—	—	3380, 3150, 1650, 1610, 1530, 1485, 1360, 1290, 1220, 1145, 1000, 820 など

実施例	R	-X-	溶媒	反応温度	反応時間 (hr)	収率 (%)	色調	m.p. (°C)	元素分析値 (%)					赤外線吸収スペクトル (KBr, cm <sup>-1</sup> )
									C	H	N	Cl	S	
9	CH <sub>3</sub>		メタノール	室温下	17	82.0	茶褐色	252~255	56.95 (56.47)	4.78 (4.31)	32.60 (32.94)	—	—	3340, 2960, 1650, 1610, 1530, 1490, 1330, 1290, 1180, 1110, 935, 870 など
10	H		#	#	#	84.2	#	260~264	51.87 (52.86)	4.00 (3.08)	36.95 (37.00)	—	—	3320, 1650, 1610, 1530, 1490, 1380, 1290, 1110, 1070, 930, 660 など
11	H		#	#	16	38.2	緑黄色	243~246	56.24 (56.59)	3.08 (3.15)	27.23 (27.56)	—	5.97 (6.30)	3370, 3200, 1610, 1590, 1530, 1365, 1280, 1140, 1100, 820 など
12	CH <sub>3</sub>		エタノール	#	17	28.3	#	304 分解	57.99 (59.57)	4.30 (4.26)	25.51 (24.82)	—	5.82 (5.67)	3360, 3240, 1620, 1590, 1530, 1335, 1280, 1140, 1100, 970, 820 など
13	H		#	#	20	89.5	茶褐色	283~285	63.03 (62.61)	4.00 (3.48)	30.74 (30.43)	—	—	3300, 3150, 1610, 1530, 1490, 1360, 1220, 1145, 1005, 835 など
14	Cl <sub>2</sub>		#	#	18	70.0	黄褐色	240~263	63.51 (65.12)	4.61 (4.65)	26.95 (27.13)	—	—	3350, 3150, 1610, 1530, 1490, 1360, 1335, 1220, 1150, 970 など

\* ( ) 値は計算値

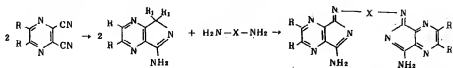
実施例	R	-X-	商標	反応温度 (Hr)	収率 (%)	色調	m.p. (°C)	元素分析値 (%)					赤外線吸収スペクトル (KBr: cm <sup>-1</sup> )
								C	H	N	Cl	S	
15	H		エチレン	室温下	15	900	255 黄色	65.00 (65.50)	4.31 (4.93)	30.82 (30.57)	—	—	3350, 3180, 1610, 1530, 1500, 1360, 1290, 1220, 1050, 810 など
16	CH <sub>3</sub>		エチレン	#	19	502	249~ 252	66.86 (67.70)	4.87 (5.06)	27.61 (27.24)	—	—	3300, 3000, 1610, 1510, 1430, 1380, 1335, 1260, 1190, 1130, 970 など
17	H		エチレン	#	15	87.7	265 黄色	58.89 (60.50)	4.00 (3.36)	29.33 (29.41)	—	6.62 (6.72)	3350, 3170, 1610, 1530, 1470, 1360, 1290, 1220, 1145, 1000, 830 など
18	H		#	#	17	51.1	260 黄色	54.49 (53.93)	3.02 (2.62)	31.09 (31.46)	—	—	3490, 3350, 1620, 1595, 1500, 1400, 1340, 1220, 1090, 870, 810 など
19	CH <sub>3</sub>		エチレン	#	19	84.0	300 黄色	58.62 (59.50)	5.03 (4.96)	28.29 (28.93)	—	6.73 (6.51)	3350, 3200, 1610, 1530, 1475, 1380, 1335, 1270, 1190, 1000, 960 など




実施例	R	-X-	商標	反応温度 (Hr)	収率 (%)	色調	m.p. (°C)	元素分析値 (%)					赤外線吸収スペクトル (KBr: cm <sup>-1</sup> )
								C	H	N	Cl	S	
20	H		エチレン	室温下	20	520	187~ 190	60.22 (59.69)	4.43 (4.12)	24.51 (24.01)	12.24 (12.18)	—	3310, 3150, 1655, 1620, 1530, 1480, 1360, 1290, 1230, 1148, 1050, 920, 820 など
21	H		エチレン	#	20	30	290~ 293	56.50 (57.46)	3.33 (3.09)	40.25 (39.43)	—	—	3280, 2950, 1620, 1550, 1520, 1420, 1365, 1300, 1215, 1145, 1055, 810, 700 など
22	CH <sub>3</sub>		エチレン	#	20	34	295 黄色	60.41 (61.31)	5.04 (4.62)	35.11 (34.06)	—	—	3350, 3200, 1620, 1550, 1425, 1380, 1335, 1250, 1200, 1145, 1100, 980, 810 など
23	CH <sub>3</sub>		#	#	15	78	255 黄色	63.42 (64.29)	5.23 (5.00)	25.44 (25.00)	—	—	3350, 3200, 2990, 2910, 1650, 1600, 1520, 1480, 1380, 1335, 1240, 1030, 970, 830 など
24	CH <sub>3</sub>		#	#	18	65	300 以上	54.80 (55.82)	4.51 (4.64)	29.32 (29.54)	—	—	3300, 3050, 1620, 1530, 1380, 1335, 1260, 1195, 1140, 1100, 970, 770 など





実施例 25 ~ 29

実施例 5 と同様にして、次式に示ける R, X 及び反応条件をかえて製造した。



実施例	R	-X-	溶媒	反応温度	反応時間 (Hr)	収率 (%)	色調	m.p. (°C)	元素分析値 (%)					赤外線吸収スペクトル (KBr: cm <sup>-1</sup> )
									C	H	N	Cl	S	
25	CH <sub>3</sub>		メタノール	室温下	18	46	茶黄色	249~	67.21	5.53	27.60	—	—	3300, 3000, 1610, 1510, 1430, 1380, 1335, 1280, 1190, 1130, 970 など
								253	(67.70)	(5.06)	(27.24)	—	—	
26	CH <sub>3</sub>		エタノール	"	15	35.0	緑黄色	304	60.22	4.86	25.02	—	544	3360, 3240, 1620, 1590, 1530, 1335, 1280, 1140, 1100, 970, 820 など
								分解	(59.57)	(4.26)	(24.82)	—	(567)	
27	H		メタノール	"	13	66	茶褐色	300	64.00	3.62	34.00	—	—	3300, 3050, 2960, 1620, 1380, 1340, 1260, 1195, 1140, 1100, 970, 770 など
								以上	(63.16)	(3.35)	(33.49)	—	—	

実施例	R	-X-	溶媒	反応温度	反応時間 (Hr)	収率 (%)	色調	m.p. (°C)	元素分析値 (%)					赤外線吸収スペクトル (KBr: cm <sup>-1</sup> )
									C	H	N	Cl	S	
28	H		メタノール	室温下	17	73.0	茶褐色	245~	60.22	4.23	30.99	—	—	3350, 1600, 1490, 1400, 1360, 1300, 1230, 1140, 830, 755 など
								248	(61.60)	(3.49)	(31.63)	—	—	
29	CH <sub>3</sub>		エタノール	室温下	19	69.1	茶黄色	260~	65.87	5.06	27.11	—	—	3350, 3160, 1610, 1530, 1490, 1360, 1335, 1220, 1150, 970 など
								262	(65.12)	(4.65)	(27.13)	—	—	

■ ( ) 値は計算値

